معادله حالت واندروالس:

یوهانس واندروالس در ۱۸۷۳ برای به حساب آوردن این دو اثر، معادله حالت گـاز ایـده‌آل را اصـلاح کـرد.

معادله واندروالس چنین است:

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

پارامترهای a و b نیز ثابت‌های واندروالس بوده و تنها به نوع گاز بستگی دارند و از طریق آزمایش معین می‌شوند.

برخی از این مقادیر در جدول زیر داده شده‌اند.

ثابتهای واندروالس

	a $(\frac{L^2atm}{mol^2})$	b $(\frac{L}{mol})$
H_2	۰/۲۴۴	
	۰/۰۲۶۶	
He	۰/۰۳۴۱	
	۰/۰۲۳۷	
N_2	۱/۳۹	
	۰/۰۳۹۱	
O_2	۱/۳۶	
	۰/۰۳۱۸	
Cl_2		۶/۴۹
	۰/۰۵۶۲	
NH_3	۴/۱۷	
	۰/۰۳۷۱	
CO		۱/۴۹
	۰/۰۳۹۹	
CO_2	۳/۵۹	
	۰/۰۴۲۷	

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

جمله n^2a/V^2، به عنوان جمله تصحیح برای نیروهای جاذبه بین مولکولی، به فشار P اضافه می‌شود. فشار یک گاز ناشی از برخوردهای مولکولهای گاز با دیواره‌های ظرف است و تأثیر این برخوردها وقتی بیشتر خواهد بود که مولکولهای برخوردکننده با دیواره بر اثر جاذبه سایر مولکولها به عقب کشیده نشوند. در نتیجه، فشار اندازه‌گیری شده کمتر از فشار پیش‌بینی شده به فرض وجود نداشتن نیروهای جاذبه خواهد شد. برای به حساب آوردن این نیروها، جمله n^2a/V^2 به P اضافه می‌شود و به این ترتیب، $\left(P+n^2a/V^2\right)$ به جای فشار یک گاز ایده‌آل، که در آن نیروهای مولکولی وجود ندارد، منظور می‌شود.

جمله n/V به معنی غلظت است. اگر x مولکول در حجم یک لیتر محبوس باشد، $(1-x)$ طریق برای یک مولکول معین وجود دارد که با مولکول دیگر برخورد کند یا برهم‌کنش داشته باشد، زیرا هر مولکول نمی‌تواند با خودش برخورد کند. این ضریب برای تمام مولکولها به کار می‌رود. بنابراین، برای مجموعه کل مولکولها، جمعاً $x(x-1)/2$ برهم‌کنش ممکن خواهیم داشت؛ کسر ۱/۲ برای آن است که یک برهم‌کنش معین برای هر مولکول دو بار به حساب نیاید. اگر عده مولکولها بسیار زیاد باشد، $(x-1)$ تقریباً برابر x بوده و ضریب فوق با تقریب خوبی به صورت $1/2x^2$ در می‌آید. بنابراین، تعداد برخوردهای متقابل بین مولکولهای گاز با مجذور غلظت گاز متناسب است. ثابت واندروالس، a ، را می‌توان به عنوان ضریب تناسب در نظر گرفت (که ۱/۲ هم، جزء آن است) و جمله تصحیح را به صورت n^2a/V^2 نوشت.

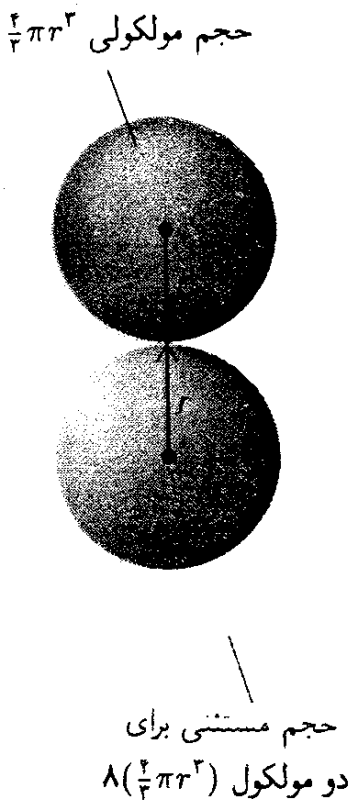
حاصلضرب b در n باید از حجم گاز کسر شود تا تصحیح مربوط به آن قسمت از حجم که به علت حجم ذاتی مولکولهای گاز، تراکم‌پذیر نیست، به عمل آید. یک مولکول گاز معین، به علت حضور سایر مولکولها، نمی‌تواند در تمام حجم یک ظرف حرکت کند. حجمی که این مولکولها می‌توانند در آن حرکت کنند، با کسر کردن مقداری

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

که حجم مستثنی نامیده می‌شود، از حجم کل به دست می‌آید.

به فرض اینکه مولکولها کروی و دارای شعاع r باشند، حجم مستثنی به ازای هر مولکول فقط حجم خود مولکول، $4/3\pi r^3$، نیست. چون نزدیکترین فاصله بین دو مولکول $2r$ است، حجم مستثنی برای دو مولکول، $4/3\pi(2r)^3$ یا $8\left(4/3\pi r^3\right)$ خواهد بود. بنابراین، برای یک مول از مولکولها، یعنی برای N مولکول، خواهیم داشت:

$$b = 4N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$$



تصحیح واندروالس، b ، برای حجم مستثنی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir